

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
9 septembre 2005 (09.09.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/082782 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C01G 25/02

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2005/000455

(22) Date de dépôt international :
25 février 2005 (25.02.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
04 01948 26 février 2004 (26.02.2004) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **RHO-
DIA CHIMIE** [FR/FR]; 26 quai Alphonse Le Gallo,
F-92512 Boulogne-Billancourt Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
LARCHER, Olivier [FR/FR]; 34 rue de Cheverny,
F-17180 PERIGNY (FR). **MOISSONNIER, Philippe**
[FR/FR]; 8 impasse du Logis, F-17138 PUILBOREAU
(FR). **ROHART, Emmanuel** [FR/FR]; 7 rue de la Sablière,
F-17220 SAINTE SOULLE (FR).

(74) Mandataires : **DUBRUC, Philippe** etc.; RHODIA SER-
VICES, Direction de la Propriété Industrielle, 40 rue de la
Haie-Coq, F-93306 AUBERVILLIERS (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO,
SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: COMPOSITION BASED ON ZIRCONIUM OXIDES, DE PRASEODYMIUM, LANTHANUM OR NEODYMIUM,
METHOD FOR THE PREPARATION AND USE THEREOF IN A CATALYTIC SYSTEM

(54) Titre : COMPOSITION A BASE D'OXYDES DE ZIRCONIUM, DE PRASEODYME, DE LANTHANE OU DE NEODYME,
PROCEDE DE PREPARATION ET UTILISATION DANS UN SYSTEME CATALYTIQUE

(57) Abstract: The inventive composition is based on zirconium oxide and at least one additive selected from zirconium oxide and
at least one additive chosen from praseodymium, lanthanum or neodymium oxides. It has a specific surface of at least 29 m²/g
after calcination at 1000 °C during a period of 10 hours. The composition is obtained by a method wherein a mixture of zirconium
compounds and additive is precipitated with a base; the medium thus obtained, containing a precipitate, is heated and a compound
chosen from anionic surfactants, non-ionic surfactants, polyethylene glycols, carboxylic acids and the salts thereof and surfactants
such as the ethoxylates of carboxymethyl fatty alcohols is added to the compound and the precipitate is calcinated. The composition
can be used as a catalyst.

(57) Abrégé : La composition de l'invention est à base d'oxyde de zirconium et d'au moins un additif choisi parmi les oxydes de
praséodyme, de lanthane et de néodyme. Elle présente une surface spécifique d'au moins 29 m²/g, après calcination à 1000°C pendant
10 heures. Cette composition est obtenue par un procédé dans lequel on fait précipiter avec une base un mélange des composés de
zirconium et de l'additif; on chauffe le milieu obtenu qui contient un précipité; puis on ajoute à ce précipité un composé choisi
parmi les tensioactifs anioniques, les tensioactifs non ioniques, les polyéthylène-glycols, les acides carboxyliques et leurs sels et
les tensioactifs du type éthoxylats d'alcools gras carboxyméthylés et on calcine enfin le précipité. La composition peut être utilisée
comme catalyseur.

WO 2005/082782 A2



En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

COMPOSITION A BASE D'OXYDES DE ZIRCONIUM, DE PRASEODYME,
DE LANTHANE OU DE NEODYME, PROCEDE DE PREPARATION ET
UTILISATION DANS UN SYSTEME CATALYTIQUE

5 La présente invention concerne une composition à base d'oxyde de zirconium, d'un additif choisi parmi les oxydes de praséodyme, de lanthane et de néodyme, son procédé de préparation et son utilisation dans un système catalytique.

10 On utilise à l'heure actuelle pour le traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne (catalyse postcombustion automobile) des catalyseurs dits multifonctionnels. Par multifonctionnels, on entend les catalyseurs capables d'opérer non seulement l'oxydation du monoxyde de carbone et des hydrocarbures présents dans les gaz d'échappement mais également la réduction des oxydes d'azote également présents dans ces gaz
15 (catalyseurs "trois voies"). Les catalyseurs à base d'oxyde de zirconium ou d'oxyde de cérium sont aujourd'hui connus comme particulièrement intéressants pour ce type de réactions.

20 Pour être efficaces, ces catalyseurs doivent présenter une surface spécifique importante et on cherche toujours des catalyseurs susceptibles de pouvoir être utilisés à des températures de plus en plus hautes et, pour cela, présentant une stabilité améliorée de leur surface spécifique.

 L'objet de l'invention est donc la mise au point d'une composition catalytique pouvant répondre à cette caractéristique.

25 Dans ce but, la composition de l'invention est à base d'oxyde de zirconium et elle est caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un additif choisi parmi les oxydes de praséodyme, de lanthane et de néodyme et en ce qu'elle présente une surface spécifique d'au moins $29 \text{ m}^2/\text{g}$, après calcination à 1000°C pendant 10 heures.

30 La composition de l'invention a donc pour avantage de conserver une surface spécifique à une valeur élevée à une température de 1000°C ou même plus. En outre, les catalyseurs à base de cette composition peuvent présenter aussi une efficacité importante à basse température même avec une teneur faible en métal précieux.

35 D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer.

 Pour la suite de la description, on entend par surface spécifique, la surface spécifique B.E.T. déterminée par adsorption d'azote conformément à

la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER - EMMETT- TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the American Chemical Society, 60, 309 (1938)".

La classification périodique des éléments à laquelle il est fait référence dans la présente description est celle publiée dans le Supplément au Bulletin de la Société Chimique de France n° 1 (janvier 1966). Par terre rare on entend les éléments du groupe constitué par l'yttrium et les éléments de la classification périodique de numéro atomique compris inclusivement entre 57 et 71.

En outre, les calcinations à l'issue desquelles sont données les valeurs de surface sont des calcinations sous air sauf indication contraire.

Les teneurs sont données en oxydes sauf indication contraire.

Les caractéristiques principales des compositions de l'invention sont la nature de leurs constituants et leur surface spécifique.

Les compositions de l'invention sont à base d'oxyde de zirconium ZrO_2 , cet oxyde étant le constituant essentiel ou majoritaire. Les compositions comprennent en outre au moins un additif, qui constitue le reste de la composition et qui est présent sous la forme d'un oxyde, cet additif étant choisi parmi le praséodyme, le lanthane et le néodyme. On notera ici que l'invention couvre bien entendu le cas de compositions comprenant plusieurs additifs en combinaison.

La teneur en additif est d'au plus 50% en masse, l'oxyde de zirconium constituant au moins 50% en masse de la composition. Cette teneur est exprimée en masse d'oxyde de l'additif ou de l'ensemble des additifs dans le cas de compositions à plusieurs additifs, par rapport à la masse de la composition dans son ensemble (oxyde de zirconium et oxyde(s) d'additif(s)). Cette teneur en additif peut varier dans une large gamme et elle peut être plus notamment comprise entre 5% et 40% et plus particulièrement entre 10% et 40%. Cette teneur peut être tout particulièrement comprise entre 10% et 30%.

Selon une variante, les compositions de l'invention peuvent comprendre en outre de l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 . Dans ce cas, la teneur en aluminium (% massique d' Al_2O_3 par rapport à l'ensemble de la composition) est généralement d'au plus 20% et, de préférence, elle est comprise entre 1% et 10%.

Selon une autre variante, les compositions de l'invention peuvent comprendre en outre de la silice dans des proportions identiques à celles données ci-dessus pour l'alumine.

L'autre caractéristique principale des compositions de l'invention est leur surface spécifique élevée à haute température.

Comme indiqué plus haut, cette surface est d'au moins 29 m²/g, après calcination à 1000°C pendant 10 heures. Dans les mêmes conditions de calcination, cette surface peut être d'au moins 35 m²/g, et même d'au moins 40 m²/g et encore plus préférentiellement d'au moins 50 m²/g. Des surfaces d'environ 60 m²/g peuvent être atteintes.

A des températures de calcination encore plus élevée, les compositions de l'invention gardent des surfaces importantes. Ainsi, après calcination à 1100°C pendant 4 heures, ces compositions peuvent présenter une surface spécifique d'au moins 10 m²/g ou même d'au moins 15 m²/g. Des surfaces de 20 m²/g environ peuvent être obtenues.

Par ailleurs, après calcination à 1200°C pendant 10 heures, les compositions de l'invention peuvent encore présenter une surface spécifique d'au moins 2 m²/g, plus particulièrement d'au moins 3 m²/g.

A des températures plus basses que celles qui ont été mentionnées ci-dessus, par exemple après calcination à 900°C pendant 4 heures, et selon des variantes de l'invention, les compositions peuvent présenter une surface spécifique d'au moins 45 m²/g, plus particulièrement d'au moins 50 m²/g et de préférence d'au moins 55 m²/g et encore plus préférentiellement d'au moins 70 m²/g. Des surfaces de 80 m²/g environ peuvent être obtenues.

Les compositions de l'invention peuvent se présenter dans certains cas sous la forme de solutions solides de l'additif dans l'oxyde de zirconium.

Dans ce cas, les diagrammes en diffraction RX de ces compositions révèlent l'existence d'une phase unique et correspondant à celle d'un oxyde de zirconium cristallisé dans le système cubique ou dans le système quadratique, traduisant ainsi l'incorporation de l'additif dans le réseau cristallin de l'oxyde de zirconium, et donc l'obtention d'une solution solide vraie. Les compositions peuvent aussi se présenter sous la forme d'un mélange de phases, notamment dans le cas des fortes teneurs en additif, c'est à dire d'au moins 40%.

Les compositions de l'invention présentent par ailleurs une porosité spécifique. Elles contiennent en effet des mésopores, c'est à dire des pores dont la taille est comprise entre 10 nm et 500 nm et ceci même après calcination à température élevée. Ces valeurs de taille sont obtenues par porosimétrie au mercure (analyse faite avec un porosimètre Autopore 9410 de Micromeritics comprenant deux postes basse pression et un poste haute pression). Ces mésopores peuvent contribuer à une part importante du volume

poreux total, par exemple elles peuvent apporter au moins 30%, plus particulièrement au moins 40% du volume poreux total.

Les compositions de l'invention peuvent présenter une teneur très faible en anion sulfate. Cette teneur est généralement d'au plus 100 ppm et de
5 préférence d'au plus 50 ppm (rapport massique SO_4^- /ensemble de la composition).

Le procédé de préparation des compositions de l'invention va maintenant être décrit.

Ce procédé est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- 10 - (a) on forme un mélange comprenant des composés du zirconium, de l'additif et, le cas échéant, de l'aluminium ou du silicium;
- (b) on met en présence ledit mélange avec un composé basique ce par quoi on obtient un précipité;
- (c) on chauffe en milieu liquide ledit précipité;
- 15 - (d) on ajoute au précipité obtenu à l'étape précédente un composé choisi parmi les tensioactifs anioniques, les tensioactifs non ioniques, les polyéthylène-glycols, les acides carboxyliques et leurs sels et les tensioactifs du type éthoxylats d'alcools gras carboxyméthylés;
- (e) on calcine le précipité ainsi obtenu.

20 La première étape du procédé consiste donc à préparer un mélange en milieu liquide d'un composé du zirconium, d'un composé de l'additif et éventuellement d'un composé d'aluminium ou de silicium.

Le mélange se fait généralement dans un milieu liquide qui est l'eau de préférence.

25 Les composés sont de préférence des composés solubles. Ce peut être notamment des sels de zirconium, de l'additif et de l'aluminium. Ces composés peuvent être choisis par exemple parmi les nitrates, les acétates ou les chlorures.

A titre d'exemples, on peut ainsi citer le nitrate de zirconyle ou le chlorure
30 de zirconyle. Le nitrate de zirconyle est utilisé le plus généralement.

Il est aussi possible d'utiliser un sol comme composé de départ du zirconium. Par sol on désigne tout système constitué de fines particules solides de dimensions colloïdales, c'est à dire des dimensions comprises entre environ 1nm et environ 500nm, à base d'un composé de zirconium ce
35 composé étant généralement un oxyde et/ou un oxyde hydraté de zirconium, en suspension dans une phase liquide aqueuse, lesdites particules pouvant en outre, éventuellement, contenir des quantités résiduelles d'ions liés ou adsorbés tels que par exemple des nitrates, des acétates, des chlorures ou

des ammoniums. On notera que dans un tel sol, le zirconium peut se trouver soit totalement sous la forme de colloïdes, soit simultanément sous la forme d'ions et sous la forme de colloïdes.

Comme composés du silicium, on peut utiliser un silicate d'un élément
5 alcalin, par exemple le sodium, un alkoxyde de silicium ou encore un alkyl
siliconate d'un élément alcalin comme le sodium ou le potassium et on peut
citer comme exemple le méthyl siliconate de potassium. On peut aussi utiliser
une solution d'acide silicique ou une silice de précipitation que l'on peut obtenir
à partir des précurseurs précédents. On peut aussi mentionner comme
10 composé du silicium une silice pyrogénée par exemple du type Aerosil® de la
société Degussa. La silice peut se présenter sous la forme d'un sol ou d'une
suspension.

Le mélange de départ peut être indifféremment obtenu soit à partir de
composés initialement à l'état solide que l'on introduira par la suite dans un
15 pied de cuve d'eau par exemple, soit encore directement à partir de solutions
de ces composés puis mélange, dans un ordre quelconque, desdites
solutions.

Dans la deuxième étape (b) du procédé, on met en présence ledit
mélange avec un composé basique. On peut utiliser comme base ou composé
20 basique les produits du type hydroxyde. On peut citer les hydroxydes d'alcalins
ou d'alcalino-terreux. On peut aussi utiliser les amines secondaires, tertiaires
ou quaternaires. Toutefois, les amines et l'ammoniaque peuvent être préférés
dans la mesure où ils diminuent les risques de pollution par les cations alcalins
ou alcalino terreux. On peut aussi mentionner l'urée.

25 Le composé basique est généralement utilisé sous forme d'une solution
aqueuse.

La manière d'effectuer la mise en présence du mélange et de la solution,
c'est à dire l'ordre d'introduction de ceux-ci n'est pas critique. Toutefois, cette
mise en présence peut se faire en introduisant le mélange dans la solution du
30 composé basique.

La mise en présence ou la réaction entre le mélange et la solution,
notamment l'addition du mélange dans la solution du composé basique, peut
être effectuée en une seule fois, graduellement ou en continu, et elle est de
préférence réalisée sous agitation. Elle est de préférence conduite à
35 température ambiante (20-25°C).

L'étape suivante (c) du procédé est l'étape de chauffage du précipité en
milieu liquide.

Ce chauffage peut être réalisé directement sur le milieu réactionnel obtenu après réaction avec le composé basique ou sur une suspension obtenue après séparation du précipité du milieu réactionnel, lavage éventuel et remise dans l'eau du précipité. La température à laquelle est chauffé le milieu est d'au moins 100°C et encore plus particulièrement d'au moins 130°C. L'opération de chauffage peut être conduite en introduisant le milieu liquide dans une enceinte close (réacteur fermé du type autoclave). Dans les conditions de températures données ci-dessus, et en milieu aqueux, on peut préciser, à titre illustratif, que la pression dans le réacteur fermé peut varier entre une valeur supérieure à 1 Bar (10^5 Pa) et 165 Bar ($1,65 \cdot 10^7$ Pa), de préférence entre 5 Bar ($5 \cdot 10^5$ Pa) et 165 Bar ($1,65 \cdot 10^7$ Pa). On peut aussi effectuer le chauffage dans un réacteur ouvert pour les températures voisines de 100°C.

Le chauffage peut être conduit soit sous air, soit sous atmosphère de gaz inerte, de préférence l'azote dans ce dernier cas.

La durée du chauffage peut varier dans de larges limites, par exemple entre 1 et 48 heures, de préférence entre 2 et 24 heures. De même, la montée en température s'effectue à une vitesse qui n'est pas critique, et on peut ainsi atteindre la température réactionnelle fixée en chauffant le milieu par exemple entre 30 minutes et 4 heures, ces valeurs étant données à titre tout à fait indicatif.

Il est possible de faire plusieurs chauffages. Ainsi, on peut remettre en suspension dans l'eau, le précipité obtenu après l'étape de chauffage et éventuellement un lavage puis effectuer un autre chauffage du milieu ainsi obtenu. Cet autre chauffage se fait dans les mêmes conditions que celles qui ont été décrites pour le premier.

L'étape suivante (d) du procédé consiste à ajouter au précipité issu de l'étape précédente un composé qui est choisi parmi les tensioactifs anioniques, les tensioactifs non ioniques, les polyéthylène-glycols et les acides carboxyliques et leurs sels.

En ce qui concerne ce composé on pourra se référer à l'enseignement de la demande WO-98/45212 et utiliser les tensioactifs décrits dans ce document.

On peut mentionner comme tensioactifs du type anionique les éthoxycarboxylates, les acides gras éthoxylés, les sarcosinates, les esters phosphates, les sulfates comme les sulfates d'alcool les sulfates d'éther alcool et les éthoxylates d'alcanolamide sulfatés, les sulfonates comme les sulfosuccinates, les alkyl benzène ou alkyl naphtalène sulfonates.

Comme tensioactif non ionique on peut mentionner les tensioactifs acétyléniques, les éthoxylates d'alcool, les alcanolamides, les oxydes d'amine, les alcanolamides éthoxylés, les amines éthoxylées à longues chaînes, les copolymères oxyde d'éthylène/oxyde de propylène, les dérivés du sorbitan, l'éthylène glycol, le propylène glycol, le glycérol, les esters polyglycère et leurs dérivés éthoxylés, les alkylamines, les alkylimidazolines, les huiles éthoxylées et les éthoxylates d'alkylphénol. On peut citer notamment les produits vendus sous les marques IGEPAL[®], DOWANOL[®], RHODAMOX[®] et ALKAMIDE[®].

En ce qui concerne les acides carboxyliques, on peut utiliser notamment les acides mono- ou dicarboxyliques aliphatiques et parmi ceux-ci plus particulièrement les acides saturés. On peut utiliser aussi des acides gras et plus particulièrement les acides gras saturés. On peut citer ainsi notamment les acides formique, acétique, propionique, butyrique, isobutyrique, valérique, caproïque, caprylique, caprique, laurique, myristique, palmitique. Comme acides dicarboxyliques, on peut mentionner les acides oxalique, malonique, succinique, glutarique, adipique, pimélique, subérique, azélaïque et sébacique.

Les sels des acides carboxyliques peuvent aussi être utilisés, notamment les sels ammoniacaux.

A titre d'exemple, on peut citer plus particulièrement l'acide laurique et le laurate d'ammonium.

Enfin, il est possible d'utiliser un tensioactif qui est choisi parmi ceux du type éthoxylats d'alcools gras carboxyméthylés.

Par produit du type éthoxylats d'alcool gras carboxyméthylés on entend les produits constitués d'alcools gras éthoxylés ou propoxylés comportant en bout de chaîne un groupement -CH₂-COOH.

Ces produits peuvent répondre à la formule :



dans laquelle R₁ désigne une chaîne carbonée, saturée ou insaturée, dont la longueur est généralement d'au plus 22 atomes de carbone, de préférence d'au moins 12 atomes de carbone; R₂, R₃, R₄ et R₅ peuvent être identiques et représenter l'hydrogène ou encore R₂ peut représenter un groupe CH₃ et R₃, R₄ et R₅ représentent l'hydrogène; n est un nombre entier non nul pouvant aller jusqu'à 50 et plus particulièrement compris entre 5 et 15, ces valeurs étant incluses. On notera qu'un tensio-actif peut être constitué d'un mélange de produits de la formule ci-dessus pour lesquels R₁ peut être saturé et insaturé respectivement ou encore des produits comportant à la fois des groupements -CH₂-CH₂-O- et -C(CH₃)-CH₂-O-.

L'addition du tensio-actif peut se faire de deux manières. Il peut être ajouté directement dans la suspension de précipité issue de l'étape précédente de chauffage (c). Il peut aussi être ajouté au précipité solide après séparation de celui-ci par tout moyen connu du milieu dans lequel a eu lieu le chauffage.

La quantité de tensio-actif utilisée, exprimée en pourcentage en masse de tensio-actif par rapport à la masse de la composition calculée en oxyde, est généralement comprise entre 5% et 100% plus particulièrement entre 15% et 60%.

Dans le cas de l'addition du tensio-actif dans la suspension de précipité, il est possible, après séparation du précipité du milieu liquide, de procéder à un lavage du précipité ainsi obtenu.

Selon une variante du procédé de l'invention, il est possible, à l'issue de l'étape (d) qui vient d'être décrite de procéder à un broyage du précipité.

Ce broyage peut être réalisé de différentes manières.

Une première manière consiste à réaliser un broyage à haute énergie du type broyage humide. Un tel broyage se fait sur un précipité humide qui a été obtenu par exemple après addition du tensio-actif au précipité solide. Le broyage humide peut se faire dans un broyeur à billes par exemple.

Une seconde manière consiste à effectuer un broyage à énergie moyenne en soumettant à un cisaillement une suspension du précipité, par exemple en utilisant un broyeur colloïdal ou une turbine d'agitation. Cette suspension peut être une suspension aqueuse qui a été obtenue après remise en dispersion dans l'eau du précipité obtenu à l'issue des étapes (d).

Dans une dernière étape du procédé selon l'invention, le précipité récupéré est ensuite calciné. Cette calcination permet de développer la cristallinité du produit formé et elle peut être également ajustée et/ou choisie en fonction de la température d'utilisation ultérieure réservée à la composition selon l'invention, et ceci en tenant compte du fait que la surface spécifique du produit est d'autant plus faible que la température de calcination mise en œuvre est plus élevée. Une telle calcination est généralement opérée sous air, mais une calcination menée par exemple sous gaz inerte ou sous atmosphère contrôlée (oxydante ou réductrice) n'est bien évidemment pas exclue.

En pratique, on limite généralement la température de calcination à un intervalle de valeurs comprises entre 500°C et 1100°C plus particulièrement entre 600°C et 900°C.

Les compositions de l'invention telles que décrites plus haut ou telles qu'obtenues dans le procédé étudié précédemment se présentent sous forme

de poudres mais elles peuvent éventuellement être mises en forme pour se présenter sous forme de granulés, billes, cylindres ou nids d'abeille de dimensions variables.

Les compositions de l'invention peuvent être utilisées comme catalyseurs ou supports de catalyseur. Ainsi, l'invention concerne aussi des systèmes catalytiques comprenant les compositions de l'invention. Pour de tels systèmes, ces compositions peuvent ainsi être appliquées sur tout support utilisé habituellement dans le domaine de la catalyse, c'est à dire notamment des supports inertes thermiquement. Ce support peut être choisi parmi l'alumine, l'oxyde de titane, l'oxyde de cérium, la silice, les spinelles, les zéolites, les silicates, les phosphates de silicoaluminium cristallins, les phosphates d'aluminium cristallins.

Les compositions peuvent aussi être utilisées dans des systèmes catalytiques comprenant un revêtement (wash coat) à propriétés catalytiques et à base de ces compositions, sur un substrat du type par exemple monolithe métallique ou en céramique. Le revêtement peut comporter lui aussi un support du type de ceux mentionnés plus haut. Ce revêtement est obtenu par mélange de la composition avec le support de manière à former une suspension qui peut être ensuite déposée sur le substrat.

Dans le cas de ces utilisations en catalyse, les compositions de l'invention sont employées en combinaison avec des métaux de transition; elles jouent ainsi le rôle de support pour ces métaux. Par métaux de transition, on entend les éléments des groupes IIIA à IIB de la classification périodique. Comme métaux de transition, on peut citer plus particulièrement le fer, le manganèse et le cuivre ainsi que les métaux précieux, comme le platine, le rhodium, le palladium, l'argent ou l'iridium. La nature de ces métaux et les techniques d'incorporation de ceux-ci dans les compositions supports sont bien connues de l'homme du métier. Par exemple, les métaux peuvent être incorporés aux compositions par imprégnation.

Les teneurs en métal précité des composition correspondent aux teneurs généralement utilisées dans les catalyseurs pour obtenir une activité catalytique. A titre d'exemple, cette teneur est d'au plus 5%, notamment d'au plus 1%. Elle peut être plus particulièrement d'au plus 0,5% et même d'au plus 0,25%. Des teneurs supérieures à 5% n'ont généralement pas d'intérêt d'un point de vue économique. Ces teneurs sont exprimées en pourcentage massique de métal par rapport à la composition.

Les systèmes catalytiques et plus particulièrement les compositions de l'invention peuvent trouver de très nombreuses applications. Ils sont ainsi

particulièrement bien adaptés à, et donc utilisables, dans la catalyse de diverses réactions telles que, par exemple, la déshydratation, l'hydrosulfuration, l'hydrodénitrification, la désulfuration, l'hydrodésulfuration, la déshydrohalogénéation, le reformage, le reformage à la vapeur, le craquage, l'hydrocraquage, l'hydrogénation, la déshydrogénation, l'isomérisation, la dismutation, l'oxychloration, la déshydrocyclisation d'hydrocarbures ou autres composés organiques, les réactions d'oxydation et/ou de réduction, la réaction de Claus, le traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne, la démétallation, la méthanation, la shift conversion, l'oxydation catalytique des suies émises par les moteurs à combustion interne comme les moteurs diesel ou essence fonctionnant en régime pauvre.

Les systèmes catalytiques et plus particulièrement les compositions de l'invention sont particulièrement bien adaptés au traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne comme les moteurs diesel ou essence fonctionnant en régime pauvre. Ce traitement peut être plus précisément un traitement d'élimination des NOx par réaction en continu avec les hydrocarbures en mélange pauvre (Catalyse HC-DeNOx).

De ce fait, l'invention concerne aussi un procédé de traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne qui est caractérisé en ce qu'on utilise à titre de catalyseur un système catalytique tel que décrit ci-dessus ou une composition selon l'invention et telle que décrite précédemment.

On notera enfin que dans un procédé de ce type, les compositions de l'invention peuvent être utilisées en association avec des compositions à base d'oxyde de cérium stabilisé par des additifs comme l'oxyde de zirconium ou comme un oxyde d'une terre rare, l'oxyde de zirconium et l'oxyde de terre rare pouvant être utilisés en combinaison dans ce cas, ou encore en association avec des compositions à base d'oxyde de zirconium, cet oxyde pouvant lui aussi être dopé ou stabilisé par une terre rare, comme le cérium notamment. Ces associations conduisent à des systèmes permettant une conversion de l'ensemble des polluants émis par un moteur dès les basses températures.

Des exemples vont maintenant être donnés.

EXEMPLE 1

Cet exemple concerne une composition à 60% de zirconium et 40% de praséodyme, ces proportions étant exprimées en pourcentages massiques des oxydes ZrO_2 et Pr_6O_{11} .

Dans un bécher agité, on introduit 500 ml de nitrate de zirconium (120 g/l) et 80 ml de nitrate de praséodyme (500 g/l). On complète ensuite avec de l'eau distillée de façon à obtenir 1 litre d'une solution de nitrates.

5 Dans un réacteur agité, on introduit 224 ml d'une solution d'ammoniaque (12 mol/l) et on complète ensuite avec de l'eau distillée de façon à obtenir un volume total de 1 litre.

La solution de nitrates est introduite en une heure dans le réacteur sous agitation constante.

10 La solution obtenue est placée dans un autoclave en acier inoxydable équipé d'un mobile d'agitation. La température du milieu est portée à 150°C pendant 2 heures sous agitation.

La suspension ainsi obtenue est alors filtrée sur Büchner. On récupère un précipité contenant 19 % en masse d'oxyde.

On prélève 100 g de ce précipité.

15 Parallèlement, on a préparé un gel de laurate d'ammonium dans les conditions suivantes : on introduit 250 g d'acide laurique dans 135 ml d'ammoniaque (12 mol/l) et 500 ml d'eau distillée, puis on homogénéise à l'aide d'une spatule.

20 22,7 g de ce gel sont ajoutés à 100 g du précipité puis l'ensemble est malaxé jusqu'à obtention d'une pâte homogène.

Le produit obtenu est ensuite porté à 500°C pendant 4 heures en palier.

Il présente les caractéristiques suivantes de surface :

Tableau 1

25

Durée/température de calcination	Surface en m ² /g
10h/1000°C	29
4h/1100°C	17
10h/1200°C	4
4h/900°C	55

Les analyses RX montrent qu'entre 900°C et 1000°C le produit présente une phase cubique majoritaire et une phase quadratique minoritaire.

30 Le volume poreux total mesuré est de 0,81 ml/g d'oxyde. Les pores de diamètre compris entre 10 nm et 500 nm constituent 39% du volume poreux total.

EXEMPLE 2

Cet exemple concerne une composition à 85% de zirconium et 15% de praséodyme, ces proportions étant exprimées en pourcentages massiques des oxydes ZrO_2 et Pr_6O_{11} .

5 Dans un bécher agité, on introduit 708 ml de nitrate de zirconium (120 g/l) et 30 ml d'une solution de nitrate de praséodyme (500 g/l). On complète ensuite avec de l'eau distillée de façon à obtenir 1 litre d'une solution de nitrates.

10 Dans un réacteur agité, on introduit 220 ml d'une solution d'ammoniaque et on complète ensuite avec de l'eau distillée de façon à obtenir un volume total de 1 litre.

La solution de nitrates est introduite en une heure dans le réacteur sous agitation constante.

15 La solution obtenue est placée dans un autoclave en acier inoxydable équipé d'un mobile d'agitation. La température du milieu est portée à 150°C pendant 2 heures sous agitation.

La suspension ainsi obtenue est alors filtrée sur Büchner. On récupère un précipité contenant 17,9 % en masse d'oxyde.

On prélève 100 g de ce précipité.

20 Parallèlement, on a préparé un gel de laurate d'ammonium dans les conditions suivantes : on introduit 250 g d'acide laurique dans 135 ml d'ammoniaque (12 mol/l) et 500 ml d'eau distillée, puis on homogénéise à l'aide d'une spatule.

25 21,4 g de ce gel sont ajoutés à 100 g du précipité puis l'ensemble est malaxé jusqu'à obtention d'une pâte homogène.

Le produit obtenu est ensuite porté à 500°C pendant 4 heures en palier.

Il présente les caractéristiques suivantes de surface :

Tableau 2

30

Durée/température de calcination	Surface en m ² /g
10h/1000°C	41
4h/1100°C	19
10h/1200°C	3
4h/900°C	63

Les analyses RX montrent qu'entre 900°C et 1000°C le produit présente une phase quadratique unique.

EXEMPLE 3

Cet exemple concerne une composition à 90% de zirconium et 10% de praséodyme, ces proportions étant exprimées en pourcentages massiques des oxydes ZrO_2 et Pr_6O_{11} .

5 On procède de la même manière que dans l'exemple 1.

Les caractéristiques de surface sont données dans le tableau 3 ci-dessous. Les analyses RX montrent qu'entre 900°C et 1000°C le produit présente une phase quadratique unique.

10 EXEMPLE 4

Cet exemple concerne une composition à 90% de zirconium et 10% de lanthane, ces proportions étant exprimées en pourcentages massiques des oxydes ZrO_2 et La_2O_3 .

On procède de la même manière que dans l'exemple 1.

15 Les caractéristiques de surface sont données dans le tableau 3 ci-dessous.

EXEMPLE 5

20 Cet exemple concerne une composition à 90% de zirconium et 10% de néodyme, ces proportions étant exprimées en pourcentages massiques des oxydes ZrO_2 et Nd_2O_3 .

On procède de la même manière que dans l'exemple 1.

Les caractéristiques de surface sont données dans le tableau 3 ci-dessous.

25

Tableau 3

	Durée/température de calcination		
	10h/1000°C	10h/1200°C	4h/900°C
Surface (m ² /g) Exemple			
3	40	2	59
4	41	2	67
5	34	4	54

EXEMPLE 6

30 Cet exemple décrit un test catalytique pour un catalyseur préparé à partir d'une composition selon l'invention.

a) Préparation du catalyseur

Le catalyseur à 0,1% en masse d'élément rhodium métallique par rapport à la masse de l'ensemble du catalyseur est préparé par imprégnation de nitrate de rhodium par voie humide sur le produit de l'exemple 3 obtenu après
 5 4h de calcination à 500°C. On fait subir ensuite au produit imprégné une évaporation lente, un séchage et enfin une calcination 4h à 500°C sous air.

Le catalyseur sous forme de poudre est ensuite vieilli pendant 6 heures à 1100°C sous un mélange oxydo réducteur (flux alternés de 5 minutes de 1,8% de CO et 10% de H₂O d'une part puis de 1,8% de O₂ et 10% de H₂O d'autre
 10 part. Le vieillissement se fait dans un réacteur tubulaire en quartz, traversé par le flux de gaz.

b) Conditions de test

Débit des gaz : 30l/h

Masse de catalyseur : 20mg (fraction granulométrique 100-200 microns)
 15 dilué avec 150mg de SiC.

La composition des gaz est donnée dans le tableau 4 ci-dessous.

Tableau 4

Composant	Mélange pauvre Richesse : 0, 979 % en volume	Mélange riche Richesse : 1,024 % en volume
CO ₂	14,00	14,00
H ₂ O	10,00	10,00
CO	0,40	1,40
O ₂	0,80	0,40
C ₃ H ₆	0,0375	0,0375
C ₃ H ₈	0,0125	0,0125
NO	0,095	0,095
N ₂	Complément à 100	Complément à 100

20

On observe les résultats suivants

En mélange riche, la température d'amorçage à 20% de conversion pour le NO est de 345°C, celle pour le C₃H₆ est de 350°C. Ce sont donc des températures faibles dans les deux cas.

25

Par ailleurs, la température de demi-conversion (conversion à 50%) pour NO et C₃H₆ est seulement de 360°C. 100% de NO et C₃H₆ sont convertis avant 400°C.

En mélange pauvre, les températures d'amorçage à 20% de conversion pour le NO, pour le C₃H₆ et pour le CO sont respectivement de 310°C, 325°C et 285°C. En outre, pour C₃H₆ 80% de la conversion est obtenue à 500°C.

L'ensemble de ces résultats montre l'efficacité à basses températures
5 des catalyseurs à base des compositions de l'invention.

EXEMPLE 7 COMPARATIF

On prépare dans cet exemple une composition à base d'oxydes de zirconium et de cérium et dont la surface spécifique est stabilisée par des
10 oxydes de lanthane et de néodyme. Cette composition répond à la formule ZrO₂/CeO₂/La₂O₃/Nd₂O₃ de proportions respectives en poids de ces oxydes de 75/20/2,5/2,5.

On procède comme dans l'exemple 2 en utilisant pour 100 g de produit les quantités suivantes de solutions :

- 15 - 268 ml de nitrate de zirconium (C = 280 g/l)
- 79 ml de nitrate de cérium (à une concentration de 236,5 g/l de Ce⁴⁺, de 15,5 g/l de Ce³⁺ et d'acidité libre de 0,7N)
- 5,5 ml de nitrate de lanthane (C = 454 g/l)
- 4,8 ml de nitrate de néodyme (C = 524 g/l)

20 Le mode de préparation est identique à celui décrit dans l'exemple 2. Toutefois, le précipité n'est pas mélangé au tensio-actif, il est directement calciné. Le produit obtenu après calcination 4 heures à 1000°C présente une surface spécifique de 44 m²/g et après calcination 4 heures à 1100°C une surface spécifique de 18 m²/g. On prépare par ailleurs un catalyseur à 0,1% en
25 masse d'élément rhodium métallique par rapport à la masse de l'ensemble du catalyseur par imprégnation de nitrate de rhodium par voie humide sur la composition préparée de la manière qui vient d'être décrite et obtenu après 4h de calcination à 500°C.

Ce catalyseur ainsi préparé est soumis au même vieillissement à 1100°C
30 et au même test que décrit ci-dessus dans l'exemple 6.

On donne dans le tableau 5 ci-dessous, les résultats concernant les températures d'amorçage à 20 % (Ta) pour les produits des exemples 6 et 7.

Tableau 5

Catalyseur	Ta NO Mélange pauvre (°C)	Ta C ₃ H ₆ Mélange pauvre (°C)	Ta NO Mélange riche (°C)	Ta C ₃ H ₆ Mélange riche (°C)
Exemple 7	385	400	405	430
Exemple 6	310	325	345	350

Les températures d'amorçage sont nettement supérieures dans le cas du
5 produit de l'exemple comparatif.

EXEMPLE 8

Cet exemple concerne une composition à 80% de zirconium et 20% de
10 praséodyme, ces proportions étant exprimées en pourcentages massiques
des oxydes ZrO₂ et Pr₆O₁₁.

Dans un bécher agité, on introduit 276 ml de nitrate de zirconium (290
g/l) et 40 ml de nitrate de praséodyme (500 g/l). On complète ensuite avec de
l'eau distillée de façon à obtenir 1 litre d'une solution de nitrates.

Dans un réacteur agité, on introduit 193 ml d'une solution d'ammoniaque
15 (12 mol/l) et on complète ensuite avec de l'eau distillée de façon à obtenir un
volume total de 1 litre.

La solution de nitrates est introduite en une heure dans le réacteur sous
agitation constante.

La solution obtenue est placée dans un autoclave en acier inoxydable
20 équipé d'un mobile d'agitation. La température du milieu est portée à 150°C
pendant 4 heures sous agitation.

On ajoute à la suspension ainsi obtenue 40 grammes d'acide laurique. La
suspension est maintenue sous agitation pendant 1 heure.

La suspension est alors filtrée sur Büchner, puis on ajoute sur le précipité
25 filtré l'équivalent en volume des eaux-mères de filtration. On récupère enfin un
précipité.

Le produit obtenu est ensuite porté à 700°C pendant 4 heures en palier.

Il présente les caractéristiques suivantes de surface :

Tableau 6

Durée/température de calcination	Surface en m ² /g
10h/1000°C	59
4h/1100°C	20
10h/1200°C	3
4h/900°C	79

5 Les analyses RX montrent qu'entre 900°C et 1000°C le produit présente une phase cubique majoritaire et une phase quadratique minoritaire.

EXEMPLE 9

10 Cet exemple concerne une composition à 90% de zirconium et 10% de praséodyme, ces proportions étant exprimées en pourcentages massiques des oxydes ZrO₂ et Pr₆O₁₁.

On procède comme dans l'exemple 1 à deux exceptions près : le tensioactif est ajouté sous forme d'acide laurique (33 grammes) directement dans la suspension issue de l'autoclave et après refroidissement, et la calcination initiale est effectuée à 800°C pendant 3 heures.

15 Le produit présente les caractéristiques suivantes de surface :

Tableau 7

Durée/température de calcination	Surface en m ² /g
10h/1000°C	38
4h/1100°C	20
10h/1200°C	2
4h/900°C	59

20 Le volume poreux total mesuré est de 1,32 ml/g d'oxyde. Les pores de diamètre compris entre 10 nm et 500 nm constituent 48% du volume poreux total.

REVENDICATIONS

- 5 1-Composition à base d'oxyde de zirconium, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un additif choisi parmi les oxydes de praséodyme, de lanthane et de néodyme et en ce qu'elle présente une surface spécifique d'au moins $29 \text{ m}^2/\text{g}$, après calcination à 1000°C pendant 10 heures.
- 10 2- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle présente une surface spécifique d'au moins $35 \text{ m}^2/\text{g}$, plus particulièrement d'au moins $40 \text{ m}^2/\text{g}$ après calcination à 1000°C pendant 10 heures.
- 15 3- Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle présente une surface spécifique d'au moins $50 \text{ m}^2/\text{g}$ après calcination à 1000°C pendant 10 heures.
- 20 4- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une surface spécifique d'au moins $10 \text{ m}^2/\text{g}$ après calcination à 1100°C pendant 4 heures.
- 5- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une surface spécifique d'au moins $15 \text{ m}^2/\text{g}$ après calcination à 1100°C pendant 4 heures.
- 25 6- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une surface spécifique d'au moins $2 \text{ m}^2/\text{g}$, plus particulièrement d'au moins $3 \text{ m}^2/\text{g}$ après calcination à 1200°C pendant 10 heures.
- 30 7- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une surface spécifique d'au moins $45 \text{ m}^2/\text{g}$ après calcination à 900°C pendant 4 heures.
- 35 8- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente une surface spécifique d'au moins $50 \text{ m}^2/\text{g}$, de préférence d'au moins $55 \text{ m}^2/\text{g}$, après calcination à 900°C pendant 4 heures.

- 9- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en additif est d'au plus 50% en masse d'oxyde d'additif par rapport à la masse de la composition.
- 5 10- Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que la teneur en additif est comprise entre 10% et 40%.
- 11- Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que la teneur en additif est comprise entre 10% et 30%.
- 10 12- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente des mésopores dont la taille est comprise entre 10 nm et 500 nm.
- 15 13- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre de l'oxyde d'aluminium ou de la silice.
- 14- Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- 20 - (a) on forme un mélange comprenant des composés du zirconium, de l'additif et, le cas échéant, de l'aluminium ou du silicium;
- (b) on met en présence ledit mélange avec un composé basique ce par quoi on obtient un précipité;
- (c) on chauffe en milieu liquide ledit précipité;
- 25 - (d) on ajoute au précipité obtenu à l'étape précédente un composé choisi parmi les tensioactifs anioniques, les tensioactifs non ioniques, les polyéthylène-glycols, les acides carboxyliques et leurs sels et les tensioactifs du type éthoxylats d'alcools gras carboxyméthylés;
- (e) on calcine le précipité ainsi obtenu.
- 30 15- Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'on utilise comme composés du zirconium, de l'additif et de l'aluminium, des composés choisis parmi les nitrates, les acétates et les chlorures.
- 35 16- Procédé selon l'une des revendications 14 ou 15, caractérisé en ce que le chauffage du précipité de l'étape (c) est réalisé à une température d'au moins 100°C.

17- Système catalytique, caractérisé en ce qu'il comprend une composition selon l'une des revendications 1 à 13.

5 18- Système catalytique selon la revendication 17, caractérisé en ce qu'il comprend un métal de transition, notamment un métal précieux, supporté par la composition.

10 19- Procédé de traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne, caractérisé en ce qu'on utilise à titre de catalyseur un système catalytique selon la revendication 17 ou 18 ou une composition selon l'une des revendications 1 à 13.